

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-508963

(43)公表日 平成11年(1999)8月3日

(51)Int.Cl.⁶
C 23 C 14/06
B 05 D 5/12
B 29 D 9/00
C 01 B 31/06
C 23 C 16/42

識別記号

F I
C 23 C 14/06
B 05 D 5/12
B 29 D 9/00
C 01 B 31/06
C 23 C 16/42

F
B
Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平9-501305
(86) (22)出願日 平成8年(1996)6月5日
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)12月8日
(86)国際出願番号 PCT/US96/08820
(87)国際公開番号 WO96/41034
(87)国際公開日 平成8年(1996)12月19日
(31)優先権主張番号 08/483, 848
(32)優先日 1995年6月7日
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 アドバンスト・リフラクトリー・テクノロジーズ・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国14207ニューヨーク州 パッファロー、ハーテル・アベニュー699番
(72)発明者 ドルフマン, ベニアミン・エフ
アメリカ合衆国11790ニューヨーク州 ストニー・ブルック、マーウッド・プレイス
24番
(72)発明者 ゴール, アービンド
アメリカ合衆国14214ニューヨーク州 パッファロー、ハイゲイト・アベニュー156番
(74)代理人 弁理士 青山 葛 (外1名)

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 電気的に調節可能な被覆

(57)【要約】

水素によって安定化されたダイヤモンド状炭素ネットワーク中の炭素、酸素によって安定化されたガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7 bおよび8族からの元素を有するドーバント元素またはドーバント化合物の少なくとも1種の付加的なネットワークの相互侵入した原子規模のネットワークを有するダイヤモンド状ナノコンポジット固体物質を含んでなる、基材上の被覆としての、電気的に調節可能な被覆、並びにその製造および蒸着方法。

【特許請求の範囲】

1. 水素によって安定化された第1ダイヤモンド状炭素ネットワーク、酸素によって安定化された第2ガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を含む非導電性ドーパント元素または非導電性ドーパント化合物の少なくとも1種の付加的なネットワークを含んでなる相互侵入した原子規模のネットワークを有するダイヤモンド状物質から形成された調節可能な誘電性被覆を基材に適用することによって、基材上の導電性を抑制する方法。
2. 炭素、水素、シリコンおよび酸素が、約1～約10のシリコン原子を有する有機シロキサンの分解から得られる請求項1に記載の方法。
3. 有機シロキサンが、ポリフェニルメチルシロキサンである請求項2記載の方法。
4. 炭素含量が、約40重量%～約98重量%である請求項1に記載の方法。
5. 炭素含量が、約50重量%～約98重量%である請求項1に記載の方法。
6. 炭素とシリコンの重量比が、約2：1～約8：1である請求項1記載の方法。
7. 被覆を、金属基材上に蒸着する請求項1に記載の方法。
8. 被覆を、非金属基材上に蒸着する請求項1に記載の方法。
9. ドーパント元素が、B、Li、Na、Si、Ge、Te、O、Mo、W、Ta、Nb、Pd、Ir、Pt、V、Fe、Co、Mg、Mn、Ni、Ti、Zr、Cr、Re、Hf、Cu、Al、N、AgおよびAuからなる群から選択される請求項1に記載の方法。
10. 炭素含量が、被覆の約40原子%より多く、水素含量が、炭素の約1～約40原子%であり、シリコン、酸素およびドーパントの合計が被覆の約2原子%より多い請求項1に記載の方法。
11. 水素によって安定化された第1ダイヤモンド状炭素ネットワーク、酸素によって安定化された第2ガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を含むドーパント元素またはドーパント化

合物の少なくとも1種の付加的なネットワークを含んでなる相互侵入した原子規模のネットワークを有するダイヤモンド状物質から形成された調節可能な誘電被覆を基材に適用することによって、基材上の導電率を選択的に変化する請求項1に記載の方法。

12. 炭素含量が、被覆の約40原子%より多く、水素含量が、炭素の約1～約40原子%であり、シリコン、酸素およびドーパントの合計が被覆の約2原子%より多い請求項11に記載の方法。

13. 水素によって安定化されたダイヤモンド状炭素ネットワーク中の結合炭素の第1ネットワーク、酸素によって安定化された第2シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を含むドーパント元素またはドーパント化合物の少なくとも1種の付加的なネットワークを含んでなる相互侵入したネットワークから形成された予め決定した抵抗率を有する電気的に調節可能な被覆。

14. 炭素含量が、被覆の約40原子%より多く、水素含量が、炭素の約1～約40原子%であり、シリコン、酸素およびドーパントの合計が被覆の約2原子%より多い請求項13に記載の被覆。

15. 炭素、水素、シリコンおよび酸素が、約1～約10のシリコン原子を有する有機シロキサンの分解から得られる請求項13に記載の被覆。

16. 有機シロキサンが、ポリフェニルメチルシロキサンである請求項15に記載の被覆。

17. 炭素含量が、約40重量%～約98重量%である請求項13に記載の被覆。

18. 炭素含量が、約50重量%～約98重量%である請求項13に記載の被覆。

19. 炭素とシリコンの重量比が、約2：1～約8：1である請求項13に記載の被覆。

20. シリコンと酸素の重量比が、約0.5：1～約3：1である請求項13に記載の被覆。

21. 被覆を、金属基材上に蒸着する請求項13に記載の被覆。
22. 被覆を、非金属基材上に蒸着する請求項13に記載の被覆。
23. ドーパント元素が、B、Li、Na、Si、Ge、Te、O、Mo、W、Ta、Nb、Pd、Ir、Pt、V、Fe、Co、Mg、Mn、Ni、Ti、Zr、Cr、Re、Hf、Cu、Al、N、AgおよびAuからなる群から選択される請求項13に記載の被覆。
24. 被覆が、誘電性被覆である請求項13に記載の被覆。
25. 被覆が、導電性被覆である請求項13に記載の被覆。
26. 被覆が、約 10^{-4} Ω・cmから約 10^{15} Ω・cmの表面抵抗率を有する請求項13に記載の被覆。
27. 請求項13に記載の被覆から形成された帯電防止被覆。
28. 多層ウルトラコンデンサーであって、1またはそれ以上の層が請求項13に記載の被覆から形成されたウルトラコンデンサー。
29. 基材および電気的に調節可能な被覆から形成された、選択的に調節できる抵抗率を有する電気的に調節可能な物質であって、該被覆が、水素によって安定化されたダイヤモンド状炭素ネットワーク中の結合炭素の第1ネットワーク、酸素によって安定化される第2シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を含むドーパント元素またはドーパント化合物の少なくとも1種の付加的なネットワークを含んでなる相互侵入したネットワークから形成されたダイヤモンド状固体物質から形成された物質。
30. 炭素含量が、被覆の約40原子%より多く、水素含量が、炭素の約1～約40原子%であり、シリコン、酸素およびドーパントの合計が被覆の約2原子%より多い請求項29に記載の物質。
31. 炭素、水素、シリコンおよび酸素が、約1～約10のシリコン原子を有する有機シロキサンの分解から得られる請求項29に記載の物質。
32. 有機シロキサンが、ポリフェニルメチルシロキサンである請求項31に記載の物質。
33. 炭素とシリコンの重量比が、約2:1～約8:1である請求項29に記

載の物質。

34. シリコンと酸素の重量比が、約0.5:1～約3:1である請求項29に記載の物質。

35. ドーパント元素が、B、Li、Na、Si、Ge、Te、O、Mo、W、Ta、Nb、Pd、Ir、Pt、V、Fe、Co、Mg、Mn、Ni、Ti、Zr、Cr、Re、Hf、Cu、Al、N、AgおよびAuからなる群から選択される請求項29に記載の物質。

36. 被覆が、誘電性被覆である請求項29に記載の物質。

37. 被覆が、導電性被覆である請求項29に記載の物質。

38. 被覆が、約 10^{-4} Ω・cmから 10^{15} Ω・cmの表面抵抗率を有する請求項29に記載の物質。

39. 請求項29の物質から形成された帯電防止被覆。

40. 多層ウルトラコンデンサーであって、1またはそれ以上の層が請求項29に記載の被覆から形成されたウルトラコンデンサー。

41. 請求項29の物質から形成されたショットキーバリアのための整流接触。

42. 請求項29の物質から形成されたインクジェットプリンターための熱的抵抗。

【発明の詳細な説明】

電気的に調節可能な被覆

発明の背景

発明の分野

本発明は、基材用の、電気的に調節可能な被覆に関する。

ダイヤモンド状被覆および化学蒸着ダイヤモンドフィルム技術を使用することが知られている。ダイヤモンド状被覆 (diamond-like coating, DLC) は、多くの基材にとって優れた被覆であるが、高温および電流に曝露される基材への被覆として使用すると、実用上問題が生じる。

この分野で利用できる DLC 被覆の多くは、しばしば優れた熱的特性を示すが、アプレーションまたは長期での付着が生じやすい。誘電材料、例えば電子部品内の絶縁材およびとくにプラズマ関連デバイスに使用される要素として使用される基材物質に、すべての特性を適切に与える既知の DLC 物質はない。

DLC は、しばしば、DLC と基材の付加的な中間層を堆積することが必要となる付着性の問題を有する。さらに、固有の応力が、DLC の許容できる蒸着厚さを制限する。厚い DLC は、基材を保護するためには望ましいが、DLC が基材上に蒸着され、過度に厚い DLC 層が形成される場合、中間層および基材から DLC の剥離がおこる。

ある誘電用途においては、電流の漏れがないことが望ましい。この場合、選択された誘電性被覆は、「絶縁破壊」を防止する。絶縁破壊が起こると、電流が被覆を通過または基材までも通過する。さらに、多くの用途において、誘電性被覆として使用される物質は、「フラッシュオーバー」を防止する。フラッシュオーバーによって、被覆表面上の 1 つの導電性点上の電荷のいくらかは、表面を通過して他の導電性点へ達し、導電性点の間および周囲の表面を腐食する。さらに、いくつかの用途において、被覆は、電荷を蓄積させず、「フラッシュオーバー」および「絶縁破断」が発生しないように、電荷を表面から遠ざけるように導き、

移動させることができる能力を有することが好ましい。

既知の DLC は、誘電性被覆として最初はよく機能する。しかしながら、時間

が経過し、高い電流に曝露されると、DLCネットワーク中で炭素の黒鉛化が起こる。黒鉛化によって、DLCは、より導電性となり、誘電性物質としての被覆の目的を達成せず、基材を役に立たなくし、少なくとも要求されているよりも導電性となる。

適切に被覆され絶縁された電気要素を欠くと、しばしば、その要素を使用しているデバイスは機能を失うか、またはより短寿命となる。さらに、照射効果は、紫外線照射およびイオン衝撃を含めて、DLC被覆の腐食または黒鉛化によってDLCの劣化を促進する。

発明の概要

したがって、本発明は、優れた誘電性被覆として使用するための電気的に調節可能な被覆に関する。

1つの要旨によれば、本発明は、水素によって安定化されたダイヤモンド状炭素ネットワーク、酸素によって安定化されたガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を有するドーパント元素またはドーパント化合物の少なくとも1種の付加的なネットワークが相互侵入した原子規模のネットワークを含んでなるダイヤモンド状固体状態物質から形成された調節可能な誘電性被覆を基材に適用することによって、基材上の導電性を抑制する方法に関する。

他の要旨において、本発明は、水素によって安定化された第1ダイヤモンド状炭素ネットワーク、酸素によって安定化された第2ガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を有するドーパント元素またはドーパント化合物の少なくとも1種の付加的なネットワークが相互侵入した原子規模のネットワークを有するダイヤモンド状物質から形成された調節可能な被覆を基材に適用することによって、基材上の導電性を選択的に変化する方法に関する。

さらに他の要旨において、本発明は、相互侵入した、水素によって安定化されたダイヤモンド状炭素ネットワーク、酸素によって安定化されたガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を有

するドーパント元素またはドーパント化合物の少なくとも1種のネットワークを含んでなるダイヤモンド状固体状態物質から形成された調節可能な被覆に関する。

さらに別の要旨において、予め決定した抵抗率を有する電気的に調節可能な被覆が開示され、該被覆は、相互侵入したネットワークから形成されるダイヤモンド状固体状態物質から作成され、該ネットワークは、水素によって安定化された第1ダイヤモンド状炭素ネットワーク、酸素によって安定化された第2ガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を有するドーパント元素またはドーパント化合物の少なくとも1種のネットワークを含んでなる。

他の要旨において、本発明は、基材および基材上の調節可能な被覆からなる選択的に変化された抵抗率を有する電気的に調節可能な物質に関し、該被覆は、相互侵入したネットワークから形成されるダイヤモンド状固体状態物質から形成され、該ネットワークは、水素によって安定化された第1ダイヤモンド状炭素ネットワーク、酸素によって安定化された第2ガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を有するドーパント元素または化合物の少なくとも1種のネットワークを含んでなる。

図面の簡単な説明

図1は、2ネットワーク(A)、中間体(B)および3ネットワーク(C)ナノコンポジットの原理的ミクロ構造を示す図である。

図2は、W-DLNナノコンポジットについての、濃度に対する電気抵抗率の依存性を示す図である。

図3は、W-合金フィルムについての、温度に対する電気抵抗率の依存性を示す図である。

図4は、DLNを蒸着するための蒸着炉の断面図である。

図5は、反射用電極を使用する、DLNを蒸着するための蒸着炉の断面図である。

図6は、炉内に一体配置されたプラズマ源を使用する好ましい蒸着炉の断面図

である。

発明の詳細な説明

本発明は、水素によって安定化されたダイヤモンド状炭素ネットワーク、酸素によって安定化されたガラス状シリコンネットワーク、および要すれば、周期表の1-7bおよび8族からの元素を有するドーパント元素またはドーパント化合物の少なくとも1種の付加的なネットワークが相互侵入した原子規模のネットワークを含んでなるダイヤモンド状固体状態物質から形成された電気的に調節可能な被覆を基材に適用することによって、基材上の導電率を選択的に変化させる方法に関する。

本発明の好ましい調節可能な誘電性被覆の基本的な構造は、原子規模のダイヤモンド状ナノコンポジット (diamond-like nanocomposite : D L N) である。D L Nは、2またはそれ以上の自己安定化されたランダムネットワークからなる。各ネットワーク自体が化学的に安定化され、一方、両方のネットワークが相互に構造的に安定化される。そのような構造を有する物質の例としては、米国特許第5,352,493号および米国特願第08/249,167号 (1994年5月24日出願) の発明であるダイヤモンド状ナノコンポジット (D L N) が挙げられる。D L Nにおいて、主に「ダイヤモンド状」結合の形態である第1のランダム炭素ネットワークは水素原子によって化学的に安定化される。第2のガラス状シリコンネットワークは、酸素原子によって化学的に安定化され、その結果、純粹にアモルファスな構造になる。被覆の調節可能性は、ドーパント元素またはドーパント化合物から形成される任意の付加的なネットワークの含量および濃度を変えることによって達成される。所望の調節可能性は、被覆の蒸着条件を綿密に制御することによっても達成される。

ここで使用される「アモルファス」とは、固体状態での原子のランダムな構造

または配置であって、長距離の規則的な配列がなく、結晶性または顆粒性を欠いている構造または配置である。そのようなD L Nは、約10Åより大きいクラスターまたは規則的配列を含まない。原子規模のクラスターがないことは、本発明のD L N被覆の重要な特徴である。クラスターは、構造のアモルファス特性を壊

し、分解の活性中心として作用しうる。

このような構造は、電子投影法、走査型トンネル電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、視射X線および電子回折法ならびに高分解能透過型電子顕微鏡（TEM）によって確認される。クラスター形成が、主プラズマにおいて、炉空間において、およびフィルムの成長中に、妨げられる。

本発明のダイヤモンド状ナノコンポジット（D LN）固体状物質の原子構造を図1（A）に示す。D LNは、図1（B）および図1（C）に示されるように、1またはそれ以上の付加的な別の無秩序なドーパントのネットワークを有してよい。ドーパントは、周期表の1b-7bおよび8族の遷移金属および非金属のいずれか1種またはそれらの組み合わせであってよく、3種すべてのネットワーク（C-H : Si-Oおよびドーパントネットワーク、Me-Me）は、主に弱い化学結合によって相互に結合される。C-Hネットワーク以外のネットワーク元素は、合金元素と呼ばれることもある。シリコンおよび酸素は、他のドーパント元素またはドーパント化合物と共にドーパントネットワークに使用されてもよい。

場合により存在する付加的なドーパント含有ネットワークが存在する場合に、ドーパントネットワークが、上記の2つの相互侵入したネットワークに沿って配置される。例えば、3またはそれ以上の相互侵入したネットワークがD LN中に存在して、いわゆるMe-D LN（金属-ダイヤモンド状ナノコンポジット）ネットワークを形成してよい。非金属ドーパントネットワークが、C-HおよびSi-Oネットワークに相互侵入する、要すれば存在するドーパントネットワークとして組み込まれてよいと理解される。誘電性被覆が望まれる場合、非導電性ドーパントが第3のネットワークとして組み込まれてよい。これは、反応して非導電性化合物を生成する導電性元素も含んでよい。調節可能な導電性被覆が望まれる

場合、導電性元素および化合物は、ドーパントネットワークにドーパントとして使用されてよい。

3つのネットワーク（C-Hマトリックス、Si-Oマトリックスおよびドーパント）

パントマトリックス) が、主に弱い化学的引力によって相互に結合される。(オージェ電子分光法、化学分析用電子分光法 (E S C A) 、拡張X線吸収微細構造解析法 (E X A F S) およびフーリエ変換赤外分光分析 (F T I R) を使用して確認されうる) 50%ほどの高い金属濃度においてさえ、カーバイド形成が妨げられる。また、これらの物質の特性は、選択されたドーパントおよび濃度ならびに蒸着技術およびパラメータに依存して、広い範囲で変化しうる。上記したように、これらのコンポジットの構造は、分子レベルで設計される。したがって、独特の電気的性質、光学的性質、並びに所望の機械強度、硬度および化学的耐性を伴う他の所望の固体特性を、D L N被覆に与えることができる。

M e - D L Nネットワークに使用され、調節可能な誘電性M e - D L N被覆中のドーパントとして特に効果的である好ましいドーパント元素は、B、L i、N a、S i、G e、T e、O、M o、W、T a、N b、P d、I r、P t、V、F e、C o、M g、M n、N i、T i、Z r、C r、R e、H f、C u、A l、N 、A g およびA u であり、W、C r、Z r、T i およびH f が最も好ましい。ドーパントとして使用されてよい好ましい化合物は、T i N、B N、A l N、Z r N およびC r N であり、T i N、A l N およびC r N が最も好ましい。

ダイヤモンド状ナノコンポジット中の炭素含量は、D L Nの約40原子%より多い。D L Nは、理論的に水素なしでも調製されるが、水素含量は、好ましくは炭素濃度の約1～約40原子%である。シリコン、酸素ならびにドーパント元素およびドーパント含有化合物の合計は、D L Nの約2原子%より大きい。1つの好ましい態様において、炭素対シリコンの比は、約2：1～約8：1であり、水素対炭素の比は、約0.01～約0.4部、シリコン対酸素の比は、約0.5～約3：1であり、ドーパント対炭素の比は、約0.1～約1.5：1である。従って、D L Nネットワークにおいて、炭素各1部に対して、水素

約0.01～約0.4部、シリコン約0.125～約0.5部、および酸素約0.0375～約1.0部が存在する。そのような体系において、第3のドーパントネットワークが存在する場合、炭素各1部に対して、M e - D L Nネットワー

クに与えられる所望の特性に依存して、約0.01～約1.5部のドーパントが存在し得る。

これらのD L N物質の導電性特性は、選択されたドーパントおよび濃度ならびに蒸着条件に依存して、誘導性被覆から高い導電性被覆まで広く変化され得る。先に説明したように、これらのコンポジットの構造は、分子レベルで、設計または「調節」され、独特の電気的性質、光学的性質、および「調節可能な」機械的強度、硬度および耐薬品性を有する他の所望の固体特性を組み合わせができる。本発明の被覆が、堅く、弾性であり、電気要素としての使用に通常伴う摩耗および摩擦に耐えることができる。

同一または異なる（化学種の含有量に基づいて）ドープされたまたはドープされていないD L Nの単一層または複数層を使用して、所望の抵抗および他の物理的性質を得てもよい。そのような多層被覆は、非常に高いキャパシタンスを可能にするウルトラコンデンサーを製造するのに有用である。そのようなウルトラコンデンサーは、約10 nmの厚さであってよく、100またはそれ以上のドープされたおよびドープされていない層からなっていてよい。

この種の物質のD L N構造の電気的特性は、少なくとも約 10^{-5} Ω・cmの純誘導性物質から約 10^{15} Ω・cmの金属状態まで、少なくとも18桁にわたって連続的に変化でき、一方、D L N状態の特性は保たれる。電気的抵抗率がない状態の超電導状態への転移は、3ネットワークナノコンポジットネットワークでは低い温度で観察される。

完全に誘導性の被覆が望まれる場合、2ネットワークD L Nが使用されてよい。さらに、硬度特性を与えるために、3ネットワークD L Nが使用されてよいが、この場合、非導電性ドーパントを使用して、誘導性被覆としてさらに優れた性能を得てよい。本発明のD L Nは、その良好な付着性および優れた硬度の故に、厳

しい化学的または物理的条件、例えば摩擦に規則的に曝露されるスリップ・リングまたは他の電気要素のようなデバイスの被覆の良好な候補になる。D L Nは、スリップ・リングの摩耗をかなり減少させ、一方で高い量の一定の電気的接触を

維持する。

完全に誘電性の被覆は、表面「絶縁破壊」を防止し、優れた基材保護を与える。本発明のD L Nの絶縁破壊強度は、基材に適用されるD L N被覆の化学的置換基に依存して、約 10^6 ~ 10^9 V/cmで変化する。

しかしながら、接触の近くで表面に生じる残留電荷を逃がし、電荷の蓄積および「フラッシュオーバー」による表面腐食を防止するのが、しばしば好ましい。例えば、帯電防止被覆および他の電子要素被覆は、表面に電荷を保持するよりも、逃がすために使用される。本発明の調節可能なD L N被覆の柔軟性は、この目的のために特に有利である。所望により用いられる第3のドーパントネットワークは、「フラッシュオーバー」効果を避けるためにD L N被覆の表面層で要求される量の導電率を得るために、適した濃度の選択された導電性ドーパントを含むように設計される。本発明のD L Nのフラッシュオーバー抵抗率は、基材に適用されるD L N被覆に存在する化学的置換基に依存して、約59000V/m ~ 約3000V/mmで変化する。

付着性を改良するために、D L C被覆は、基材およびD L C被覆の間に中間層をしばしば有する。しかしながら、この中間層はD L C被覆の有用な厚さを制限する。D L C被覆があまりにも厚い場合、剥離が生じる。

驚くべきことに、本発明のD L N被覆を用いると、付着性が良好であるために、中間層を必要としない。その結果として、基材からの剥離の危険性なしに、被覆物質をより厚く適用してよい。そして、D L N被覆のより厚い層は、調節可能なD L N被覆および調節可能なD L N被覆基材の優れた腐食耐性に寄与すると考えられる。

酸素によって安定化されたガラス状シリコンネットワークの存在が、高温での黒鉛炭素の成長を防止し、金属含有3ネットワークナノコンポジットにおいて金

属クラスター形成を防止し、さらにナノコンポジット中の内部応力を減少するのに役立ち、したがって、D L Nの基材への直接付着を促進する。このことが、基材物質への本発明のD L Nの優れた付着性をもたらすと考えられる。

誘電性被覆として有用であるためには、被覆は、時間経過と共に、または極端

な条件、例えば熱に対して、変化してはならない、予想できる非導電性または最小の導電性特性を有さなければならぬ。最も重要なことは、被覆は、より導電性になる元素の形態に劣化してはならない。そのような元素の1つが炭素であり、炭素は、黒鉛化を経る変化によって、元のDLC被覆よりも高い導電性になる。

本発明のDLN被覆は、従来のダイヤモンド状(DLC)物質より優れた温度安定性を有する。結晶性ダイヤモンドは、黒鉛化が生じる約1100℃まで安定である。石英は、1470℃まで長期間熱安定性であり、1700℃までで短期間熱安定性である。従来の非合金ダイヤモンド状フィルムは、黒鉛化が生じる前の約600℃まででのみ安定である。合金DLCフィルムの熱安定性はかなり低い。

対照的に、本発明の調節可能な誘電性被覆を供給するのに使用されるDLN構造は、1250℃まで長期間熱安定性を、2000℃までで短期熱安定性を有する。即ち、DLNの熱安定性は結晶性ダイヤモンドの熱安定性より優れ、アモルファスダイヤモンド状状態を保つ。

約600℃～約1000℃の範囲では、DLN物質の炭素マトリックスの化学結合が、 $s p^3$ から $s p^2$ に部分的に変化する。しかしながら、ナノコンポジットの一般構造およびその「ダイヤモンド状」特性は保持される。対照的に、同様の条件において、通常の「ダイヤモンド状」炭素(DLC)は、黒鉛化され、ダイヤモンド状特性を損なう。さらに、400℃～500℃の範囲(好ましくは430℃)において、逆アニーリングが見られ、 $s p^3$ の $s p^2$ に対する比が増加する。黒鉛化炭素が、ネットワークで保護されたDLCより導電性であるために、炭素の黒鉛化の防止が、誘電性を保つのに重要である。従って、DLN被覆がDLC

より熱安定性であることは、導電率を低下するといふ点で、DLC被覆に比べて顕著な有利性を調節可能な誘電性DLN被覆に与える。

C—HおよびSi—Hの2ネットワークDLNの密度は、約1.8～約2.1 g/ $c m^3$ で変化する。残りの空間は、約0.28～約0.35 nmの直径を有

するナノ孔を有するランダムネットワークによって埋められている。ナノ孔ネットワークは、クラスターまたはミクロ孔を形成しない。次いで、2ネットワークDLNの特性を、ドーパントを添加することによって調整してよい。ドーパントは、ランダムにナノ孔を充填し、結果として、あるドーパント濃度で、50原子%程度の高い濃度でさえ、クラスターまたは微結晶を伴うことなく、付加的ネットワークを形成する。約10原子%未満の濃度では、ドーパントは、ダイヤモンド状マトリックスのナノ孔中で、独立した原子として分布する。この擬ランダム構造におけるドーパント原子間の平均距離は、ドーパントの濃度によって制御することができる。ドーパント元素または化合物の相対濃度が約20～25原子%に達する場合、ドーパントは、図1(C)に示されるように、DLN構造に第3の(Me-Me)ネットワークを形成し、ダイヤモンド状機械的および化学的特性を有する物質になる。

図2は、タンゲステン(W)一合金フィルムでの、タンゲステン(W)濃度の関数としての抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)を示す。金属的導電性は、約15～約50原子%の範囲のW濃度で達成される。

図3は、タンゲステンドープしたDLNフィルム(W-DLN)での、温度に対する電気抵抗率の依存性を示す。グラフは、超電導状態への転移を示す。カーブ1、2および3は、それぞれ0.01、0.017および0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ の室温抵抗率を有するW-DLNに対応する。

ドーパント濃度が約10～約20原子%である中間濃度範囲において、ドーパントが、真のネットワーク状結合を有さないで、フラグメント化ランダムネットワークを形成する。フラグメント化ドーパント「ネットワーク」の電子的特性は、外部からの機械的な負荷、圧力および電磁場に強く依存する。約1～約20原子

%の範囲のドーパント濃度を有するMe-DLNは、効果的な(smart)物質およびセンサーとして理想的に使用される。「効果的な」物質は、外部からの刺激に感應するだけでなく、反応でき、応答を適切に調節する物質である。

既に説明したように、DLN被覆の特異的な誘電特性は、層蒸着の間、第3ネ

ットワークとして組み込まれた金属の量を厳密にモニターすることによって、変化または選択的に「調節」できる。所望の誘電効果、例えばキャパシタンスを達成するために、3ネットワーク被覆を、2ネットワーク D L N 被覆層に変わる層としても適用できる。さらに、ドーパントの種類および濃度は、蒸着条件と同じく、選択的に変えてよい。

本発明の D L N の他の利点は、相対的な硬度および耐久性である。D L N、特に金属ドープした D L N は、高い弾性とともに高い微小硬度を組み合わせて有している。本発明の D L N の微小硬度値は、約 6 ~ 30 GPa である。

各粒子種の平均自由行路が、その源と成長粒子フィルム表面の間の距離を越え、各ビームがよく規定されたエネルギーの粒子を含む場合、D L N は、適切な元素のイオン、原子またはラジカルの無クラスター ビームによる共蒸着により合成されてよい。炭素含有粒子ビームは、プラズマトロン中で、プラズマ放電によって製造され、真空炉で高い電場によって荷電された粒子として抽出され、基材に向けられる。

炭素含有粒子の少なくとも 50 % は、約 100 eV を越える運動エネルギーを有する。成長の間、基材の温度は、500 °C を越えてはならない。

図 6 は、D L N 被覆の蒸着のために使用される被覆炉の好ましい態様の 1 つを示す。真空蒸着炉 1 は、基材試料を被覆するために備えられている。先駆体導入系 13 は、液状先駆体、好ましくはポリシロキサンが注入される多孔質セラミック材料 3 および金属チューブを含んでなる。先駆体導入系 13 は、図示されているように、炉ベースプレート 11 を介して炉に組み込まれている。熱陰極 2 は、抵抗加熱されたトリウムタングステンフィラメント 4 を含んでなる。D L N フィルムによって被覆される基材 5 は、基材ホルダー 6 に取り付けられる。電源 8 は、

基材にバイアスをかけるために使用される (DC または RF)。実際には、系は、通常の真空ポンプ排気工程を使用して、「排気する」。ポート 7 に配置されたゲートバルブ (図示せず) は閉じられ、炉が大気圧になるまで、系は、乾燥空気、窒素またはアルゴンによって再充填される。次いで、炉の扉 9 を開き、被覆さ

れる基材5を基材ホルダー6に、多数の可能な方法（スプリングクリップ、ネジ、クランプなど）のいずれかを使用して取り付ける。特別な形状の基材には、特別な固定用具が必要である。基材ホルダーは、円筒形試料（図示せず）を保持するように設計され、操作中、円筒形試料は、中央ドライブシャフト10の軸の周りおよび10に垂直な軸の周りで回転する。このようにして、円筒の軸は10の軸に垂直になる。

基材が装着された時、炉の扉を閉じ、炉を排気し、ゲートバルブを開け、系を、所望の範囲の系ベース圧力である少なくとも $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torrに下げる。上記のベース圧力に達成したとき、炉圧力が約 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr、好ましくは $1 \sim 3 \times 10^{-4}$ Torrに達するまで、アルゴンガスを、ニードル弁またはマス流量コントローラーを経て炉に送り込む。この時点で、フィラメント電流、フィラメントバイアスおよび電磁力電源のスイッチを入れる。フィラメント電流は、熱陰極（フィラメントまたは陰極とも言われる）を流れる電流である。フィラメントバイアスは、フィラメントに印加される一定の浮動電圧（接地に対して約-150 V）である。プラズマ電流は、フィラメントとベースプレートまたは接地との間の電流として測定される。この電圧は、フィラメントによって発射される電子をベースプレート11に移動させる電場を与える。電磁力供給電源は、電磁石に電流を供給し、磁場を形成し、その結果、電子行路が螺旋状になり、電子行路の長さが増大し、先駆体の蒸発によって作り出された蒸気分子と電子との間の衝突確率が改良される。同時に、基材のバイアス電力供給電源のスイッチを入れる。

これらの電源のスイッチを入れると、アルゴンのプラズマが作り出され、このプラズマは蒸着の前に基材を洗浄するのに使用される。洗浄に要求される持続時

間後、先駆体の供給が開始される。先駆体の流れは、ニードル弁により制御され、炉と外部大気との間の圧力差によって生じる。炉内の先駆体の流れおよび蒸発が安定化されたとき、アルゴンの流れを止める。イオン化された先駆体の蒸気が、安定したプラズマを形成し、プラズマからのイオンが基材バイアスの故に基材ホルダーに向けて加速される。そして、D L Nフィルムの蒸着が起こる。

ドーパント物質の共蒸着は、以下のように行われる。ベース圧力に達した後に、マグネットロンへのアルゴン流を開始し、マグネットロン8のスイッチを入れる。シャッター12は、スパッタリングにより洗浄される間、蒸着を防ぐために使用される。洗浄が終わった時、シャッター12を開け、スパッタリングを所望の電力レベルで行う。これは、どのようなフィルム構造の種類および組成が望まれるかに依存して、DLNフィルム蒸着の前、間、後に、またはDLNフィルム蒸着中に断続的に、行ってよい。DCまたはRFスパッタリングを使用して、すべての種類の物質（金属、セラミック、合金など）が共蒸着のために使用され得る。

ナノコンポジットフィルムの成長条件は、図4については、以下のとおりである。蒸着炉1の圧力は、 10^{-3} torrを越えることはなく、プラズマ発生の活性ゾーン2での圧力は、約 1.0×10^{-3} ~ 5.0×10^{-2} torrである。基材の温度は約200°Cを越えることはなく、陰極フィラメントの温度は約2100~2950°Cの範囲である。陰極フィラメントでの電流は、約70~約130Aであり、フィラメントにかかる電圧は、約20~約30Vである。接地に対する電圧は、約70~約130Vであり、プラズマ電流が約0.5~約20.0Aである。基材ホルダーの電圧は、約0.1~約5.0kVであり、すべての炭素含有およびSi含有種は、それぞれ約100~約1200eVおよび約25~約300eVの範囲の運動エネルギーを有する。金属ビームは、自由原子または単原子イオンからなる。金属原子/イオンの運動エネルギーは、約25eVを越えない。先駆体の流速が約0.5~約5.0cc/時間である場合、DLNの成長速度は、約0.1~約2.0μm/時間である。

多くの用途にとって好ましい操作条件範囲は、約 $1 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torrの圧力、

約1アンペアのプラズマ電流、約60~約75アンペアのフィラメント電流、約600~約1000V DCの基材電圧、またはRFモードでの約100Wの順方向電力である。RFモードでの好ましい周波数は、約90~約300kHzである。好ましいマグネットロン電力は、DLN被覆のために所望される物質、組成および構造に依存する。

さらに好ましい態様において、好ましい蒸着方法は、図4に概略的に示すよう

に、約 5 kWh/g・原子を越える炭素のプラズマエネルギー密度で、トリオードプラズマトロン内でプラズマ放射を使用する。荷電粒子は、真空炉において高電場によって抽出され、基材に向けられる。基材ホルダーの電位が約 -0.3 ~ 約 +5.0 kV、さらに好ましく約 1.0 ± 0.2 kV であり、周波数の変化が DC では約 0 ~ 約 25 MHz であり、RF では約 90 ~ 約 300 kHz であることが好ましい。プラズマトロンにおいて電子放射の炭素先駆体流の比は、1 粒子につき約 0.5 ~ 約 1.5 電子である。

有機シリコン化合物、例えばシロキサンは、C、H、Si および O ための好ましい先駆体である。好ましい有機シリコン化合物の 1 つは、1 ~ 10 個の Si 原子を含有するポリフェニルメチルシロキサンである。高い沸点のシロキサンを、放射熱陰極 4 により加熱されている多孔質セラミックまたは金属セラミック（図 4 および図 5 での 3）を通して、活性プラズマ領域に直接導入してよい。熱陰極の光子および電子放射が、セラミックの表面での先駆体分子の蒸発、フラグメンテーション、イオン化に影響を与え、プラズマ発生器のためのイオン源として働く。シロキサン先駆体の注入の別の方法は、拡散ポンプからの直接注入を使用することである。

ドーパント含有ビームの形成は、以下の方法のいずれか 1 つまたは組み合わせによって行われる：1) 熱蒸発；2) イオンスパッタリング；3) イオンビーム。ドーパント含有ビームは、真空炉を通って成長しているフィルム表面に向けられ、蒸着炉内での粒子間衝突を排除する。図 4 に概略的に示されるように、基材は、隣接する炉中、2 軸回転を与える回転基材ホルダー（例えばドラム）上に配置さ

れ、該隣接炉は、原子またはイオンビームの放射のための開口によってプラズマ発生炉に接続されている。あるいは、プラズマ発生は、基材を含んでいる炉内で行ってよい（図 6）。一般に、DC または高周波電位が、蒸着工程の間基材に適用される。外部からの基材の加熱は必要ではない。当業者には明らかのように、基材ホルダーは、円筒のような異なった形の部分を支持するように、特別に設計されてよい。

D L N フィルムを蒸着するための上記の方法の有用な改変例には、 S i および O₂ のための先駆体としてのスパッターシリコンおよび酸素ガスの使用、炭素および水素の先駆体としてのスパッター炭素および水素または炭化水素ガスの使用またはそれらの組み合わせを含む。

図 5 に示されるように、中性ラジカルの流れを高電圧ターゲットにより反射し、基材に向ける方法が、非導電性基材、例えばプラスチックに蒸着するために挙げられる。この方法は、反射電極が中性ビームを発生するために使用されること以外は、図 4 で示したのと類似の装置を使用する。この方法は、成長の間に、基材に衝突する荷電および／または高速粒子により生じる基材表面の損傷を排除する。

極薄誘導性 D L N フィルム蒸着のための好ましい方法は、シロキサン蒸気（約 3 × 1 0⁻⁴ torr）によって再充填された真空炉を通したイオン衝撃（例えば、約 3 0 ～ 約 1 5 0 e V の範囲のエネルギーを有する Ar⁺ または K⁺）を含んでなる。この方法は、吸収されたラジカルの電荷の緩和のための最大トンネル距離によって最大厚さを制御しながら、ナノコンポジットの自己安定化成長を達成する。

極めて均一な非多孔性極薄誘導性フィルムが、本発明に従って蒸着され得る。蒸着された D L N 被覆の厚さは、理論的に上限または下限がない。存在する技術および利用できる装置は、約 1 μ m ～ 約 1 0 μ m の典型的な範囲の被覆厚さおよび原子規模のコンポジットを与える。この方法によれば、約 6 ～ 約 8 nm の範囲の厚さのフィルムが蒸着でき、好ましくは蒸着されるフィルムの厚さは、約 3 ～ 約 5 nm であってよい。

従って、本発明の上記の可撓性被覆は、被覆された基材の所望の用途にのみ依

存して、選択された基材上に、数 nm ～ 数 μ m、好ましくは約 2 0 nm ～ 約 1 2 μ m の厚さで蒸着されてよい。蒸着は、特定の用途に要求される特性を満足するように設計されてよい。2 または 3 のネットワーク D L N のランダムな相互侵入が、すべての方向で、構造に均一な強度を与える。構造には、80 Å (8 nm) の厚さでさえ、ミクロ孔がない。それゆえに、D L N は、極めて安定であり、化学的性質、機械的性、電子的性質および超伝導性の独特な組み合わせを有する。

以下の実施例は、本発明を例を挙げて説明するものであって、本発明を限定するものではない。

実施例1

DLC、DLNおよびMe-DLN被覆の蒸着

DLC、DLNおよびMe-DLN被覆を調製し、蒸着し、プラズマデバイスの保護に関して以下の薄いフィルムの性能を比較した。予備的な特性評価のために、フィルムをシリコン基材上で調製した。AIN-DLN被覆を調製するために使用した窒化アルミニウムターゲットは、窒化アルミニウム粉末A-100（ART製、ニューヨーク州バッファロー）をホットプレスすることによって調製した。ホットプレスした窒化ホウ素ターゲットプレートは、Advanced Ceramics Corp.（オハイオ）から得た。両方のターゲットの一面を研磨した。研磨したベリリウムターゲットは、DFD Solid State Labs.（ニューヨーク）から得た。これらのターゲットのマグネットロンスパッタリングを使用して、Me-DLNフィルムのためのドーパント含有ビームを作った。DLNとMe-DLN被覆との性能比較のために、3つの異なる方法を使用して、DLNフィルムを蒸着した。結果がDLC蒸着方法によって片寄らないようにするために、異なる方法を使用した。DLC被覆の試料17個およびDLN、タングステン(W)-DLN、およびベリリウム(Be)-DLNの試料27個を調製し、原子水素含有アーク放電、DC Ar⁺プラズマ、およびレーザーアブレーションによるエッチングを含む幾つかの条件下で、アブレーション耐性の試験を行った。

実施例2-3

フラッシュオーバー試験

フラッシュオーバー特性は、被覆された絶縁体にとって重要な考慮事項である。誘電破壊強度が、必ずしもフラッシュオーバー挙動の直接指標ではないことが、試験により決定された。それゆえに、フラッシュオーバー測定は、シタール(sitall；パイロセラム)およびHDPE（高密度ポリエチレン）基材上に蒸着したDLN上で、2つの異なる方法を使用して行った。圧力の効果も考慮した。全体として、高いフラッシュオーバー防止強度が観測された。

実施例2

平らなシタール基材上での測定

測定は、2つの別の実験系を使用して行った。第1の系において、D L Nと同じ組成を有するポリマー状フィルムの厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを、1) 通常の蒸着条件(1 kV)で、2) ソフトモード(0.3 V)で、および3) 0 kVで蒸着した。それぞれの場合の基材は、シタール、微結晶性セラミック材料であった(H D P Eを以下の付加的な試験に使用した)。スチール電極バーの間のポリエチレンスペーサーの幅は、0.09 mmであり、約0.1 mmまでフィルム表面から持ち上げた。各電極の長さは、42 mmであった。100 Vの印加電圧で10分間、最初の2つのタイプのフィルムにおいてフラッシュオーバーが観測されなかった。これは、110 V/cmを越えるフラッシュオーバー耐性に等しい。上記の3)にしたがって調製したフィルムについて、フラッシュオーバーは、95.5±2.0 V(106 V/cm)で観測された。

実施例3

H D P E基材での測定

フラッシュオーバー測定を、上記の装置を使用してH D P E基材上で行った。利用できる装置が1000 Vの電圧に限定されるため、電極間のスペーサー厚さを90 μ から17±0.5 μ mに減少させた。コンデンサー紙を、スペーサーとして使用した。D L Nフィルムは約0.3 μ mの厚さであった。電極の長さは、5 cmであった。試験は、開放空間で行い、表面を洗浄するのに特別な注意をし

なかった。次いで、コンデンサー紙を間にして強く電極を圧迫した。コンデンサー紙の厚さだけが既知であった。電極の間の正確な距離は、直接測定しなかった。電圧を、制御された方法で増加し、電流は、電極間で測定した。電流測定デバイスは、0.1 μ Aまで測定できた。100~200 μ Aの電流は、500 Vより上で観察され、電圧とともに直線的に増加した。フラッシュオーバーがない限り、電流は電圧とともに直線的に上昇した。電流が1 mAに達したとき、フラッシュオーバーが今にも起こりそうになった。視覚的な観察が起こり、電極間の電流が急に20~30 mAに跳ね上がった。

実施例4

絶縁耐力の試験

p-タイプ（ホウ素ドープ）およびn-タイプ（リンドープ）シリコン基材上に成長させたD LNフィルムを調べた。高温アニーリングの効果を評価するため、フィルムを、真空中450°Cで2時間保持した。3つのアプローチを、D LNとの接点を作るために使用した：

1) 金属ポイントクランプ（接触面積10～20mm²）

2) 銀ペースト（接触面積10～20mm²）

（「Silver bond type 50」、Transenc Co.Inc., ニュージャージー）

3) マスクを使用して、D LN蒸着真空炉中でイオンスパッタリングによってD LN上に蒸着したPtフィルム。

Pt接点は、直径0.15インチの円形であった。Pt接点間の絶縁を調べたが、1kVまで電流は流れなかった。接点間の距離は1mmであった。従って、10⁴V/cmの応力でフラッシュオーバーは見られなかった。

実施例5

プラズマアブレーション（侵食）試験

D LNおよびMe-D LN被覆との性能比較のために、3つの異なる方法を使用して、D LCフィルムを蒸着した。3つの異なる方法は、結果がD LN蒸着方法によって片寄らないようにするために使用した。D LC被覆の試料17個およ

びD LN、W-D LNおよびBe-D LNの試料27個を調製し、複数の条件、例えば原子水素含有アーケ放電、D C A r⁺ プラズマおよびレーザーアブレーションによるエッティングを含む条件で、アブレーションを試験した。試料を、メタンおよび水素の混合物からのアーケ放電プラズマに曝露した。ガス圧は100torrであった。水素の流速は、83sccm¹⁰であり、CH₄含量は2.5～4体積%であった。光学高温計によって測定した基材温度は、1000°Cであった。陽極として使用した基材と陰極との間の距離は、15mmであった。陰極はTaCからできていた。アーケ放電電流は、1.5Aであり、試料上の放電面積は1cm²であった。

実施例6

レーザーアブレーション

KrFエキシマーレーザーを使用して、波長248nmおよび約900mJ/cm²のフルエンスで、ナノ秒持続時間の20パルスを発射した。使用した装置は、直径d=300μmを有するスポット上でフィルム表面を均一に照明した。フィルムの光学的特性の光誘起変化を、フィルムを通過する変性KrFレーザー放射ならびにHe-NeおよびHe-Cdプロープレーザーの反射率および透過率を測定することによってモニターした。プロープ光を検出し、增幅器および蓄電オシロスコープに供給した。プロープを、ダメージを受けた点に置き、エキシマーレーザーにより影響を受けたゾーンの直径よりかなり小さい直径d=10μmに集束させた。試料を移動ステージに取り付け、プロープレーザーに対して垂直に動かし、損傷エリア全体にわたって反射率を測定した。一般に、3つのDLCすべては、5分間に内に破壊されたが、DLC被覆は、フィルム構造に変化なく、1時間を越えて耐えた。

実施例7

熱安定性

実施例1の記載に類似した方法で蒸着したDLC被覆の温度安定性を、試料基材を高温に曝露し、次いで構造変化を評価するためにFTIR分光法に付すこと

により、特徴づけた。長時間、高温に曝露された後にも、分解は観測されなかった。FTIRによって示される構造変化も見られなかった。

実施例8

イオンおよび電子ビームへの曝露の影響

天然ダイヤモンド、DLC、黒鉛および火炎合成ダイヤモンドのオージェスペクトルを、イオンおよび電子ビームに照射されたDLCについてのオージェ特性の評価と比較するために集めた。連続イオンビーム曝露の間のDLCについてのオージェスペクトルを、以下に記載のダイヤモンド、DLCおよび黒鉛の典型的な特性と比較した。DLCおよびMe-DLCは、イオンビーム照射の下で安定であった。

本発明の多くの他の変更および変化は、当業者には明らかであろう。請求の範囲内で、本発明は、ここに特に記載したもの以外に実施してよい。

【図1】

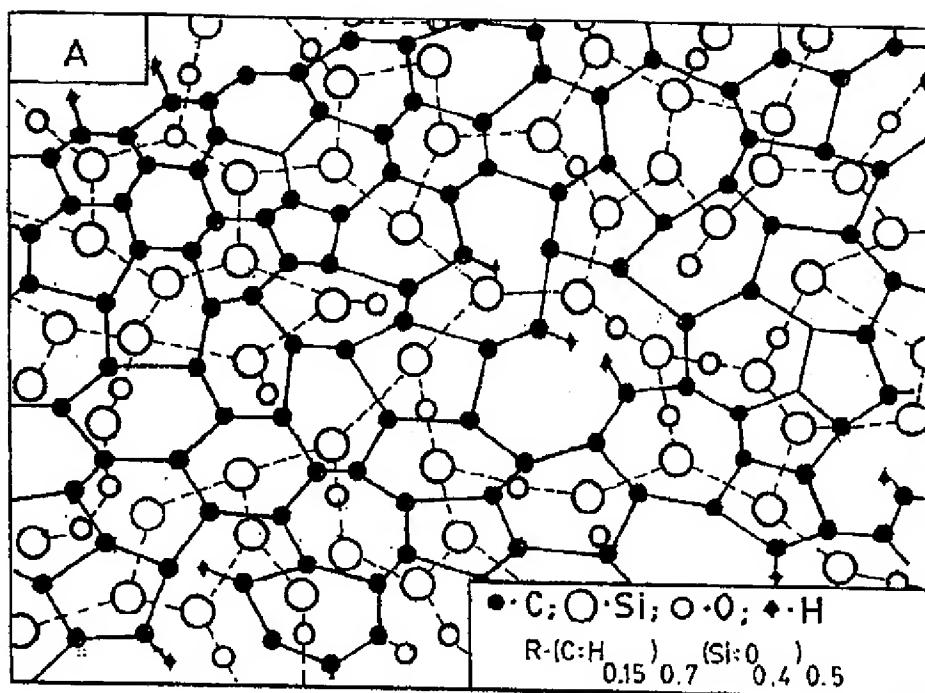


FIG.1A

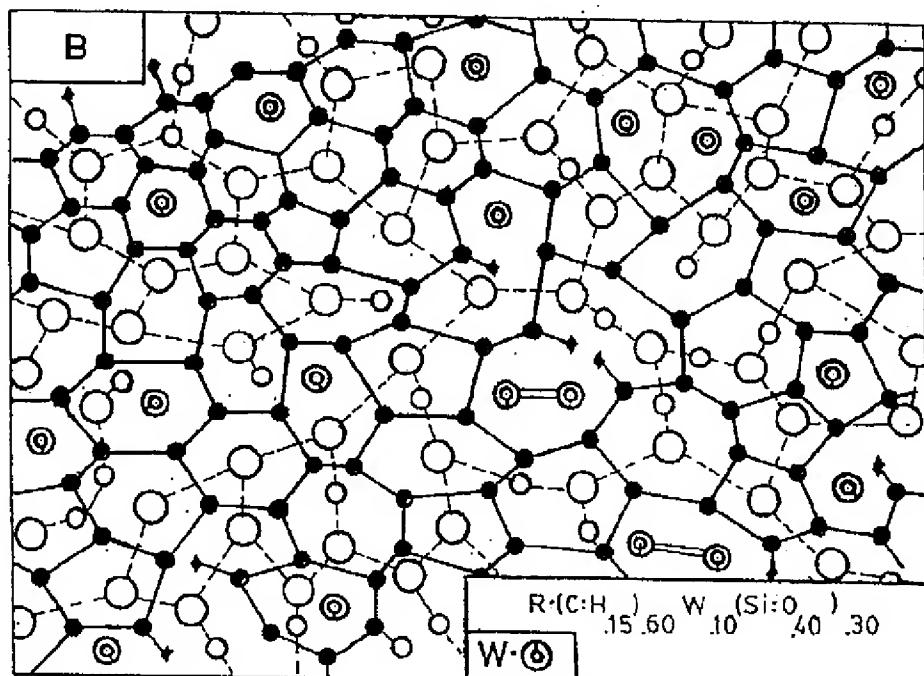
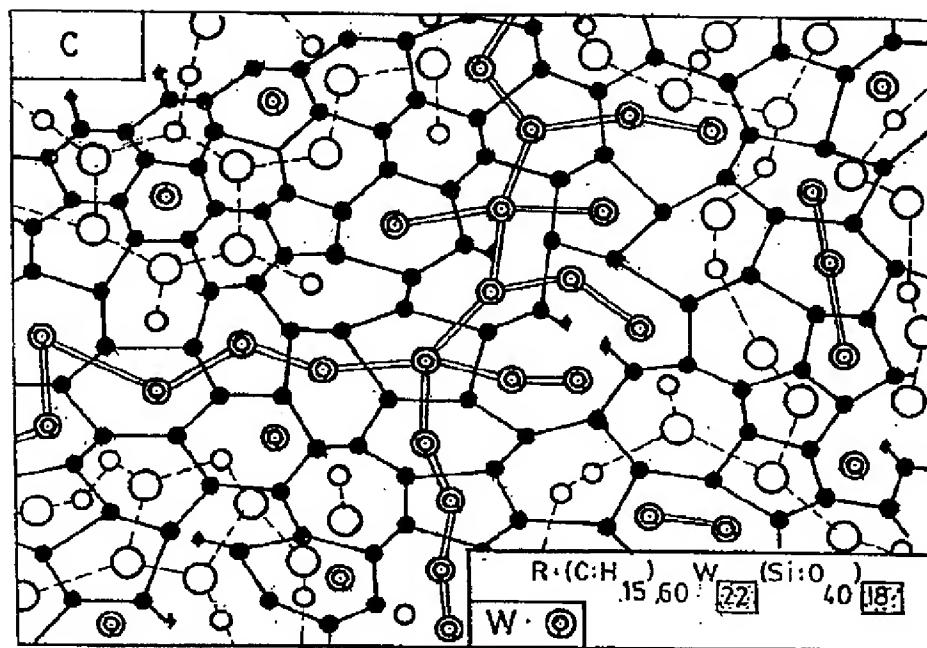


FIG.1B

【図1】

FIG. 1C

【図2】

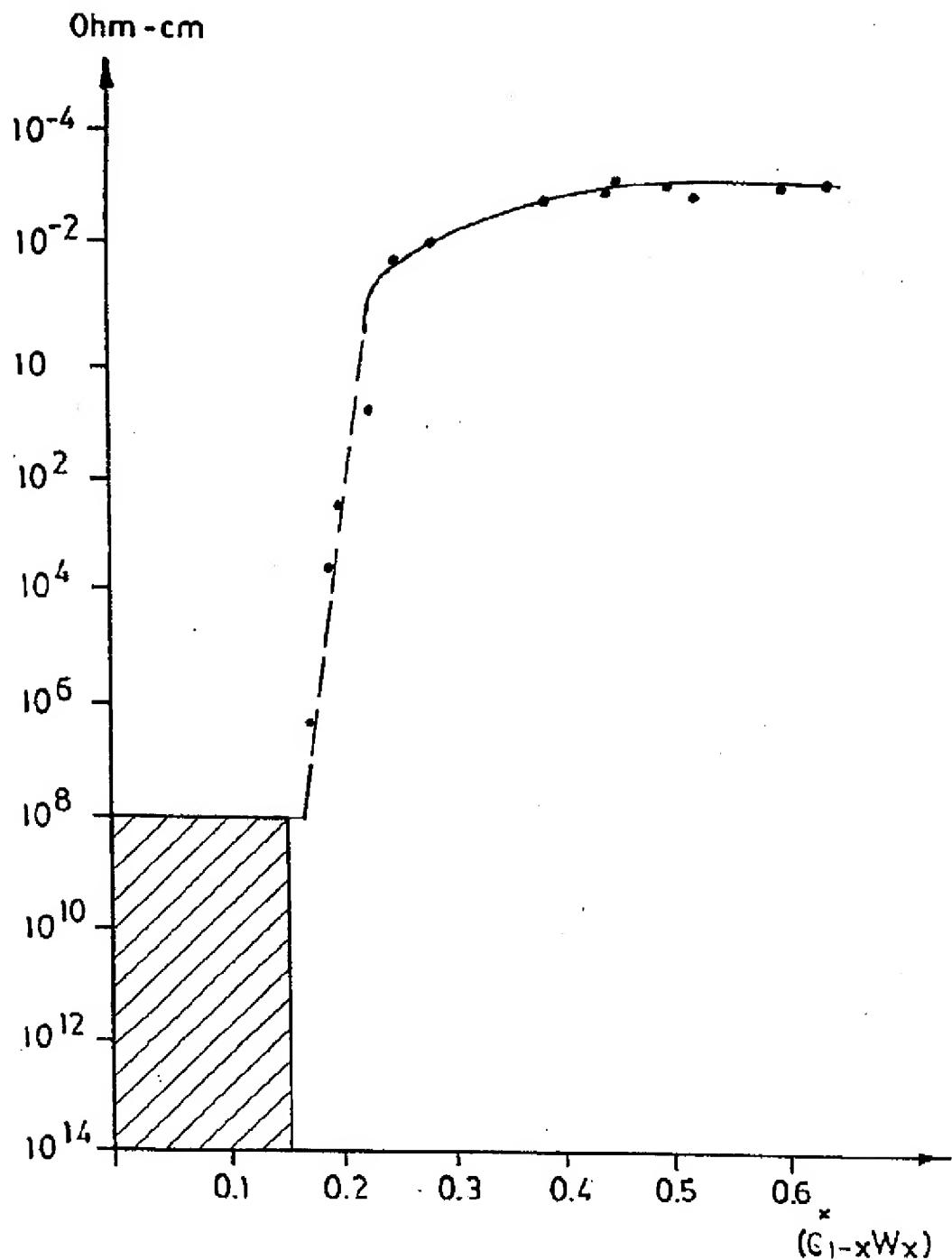
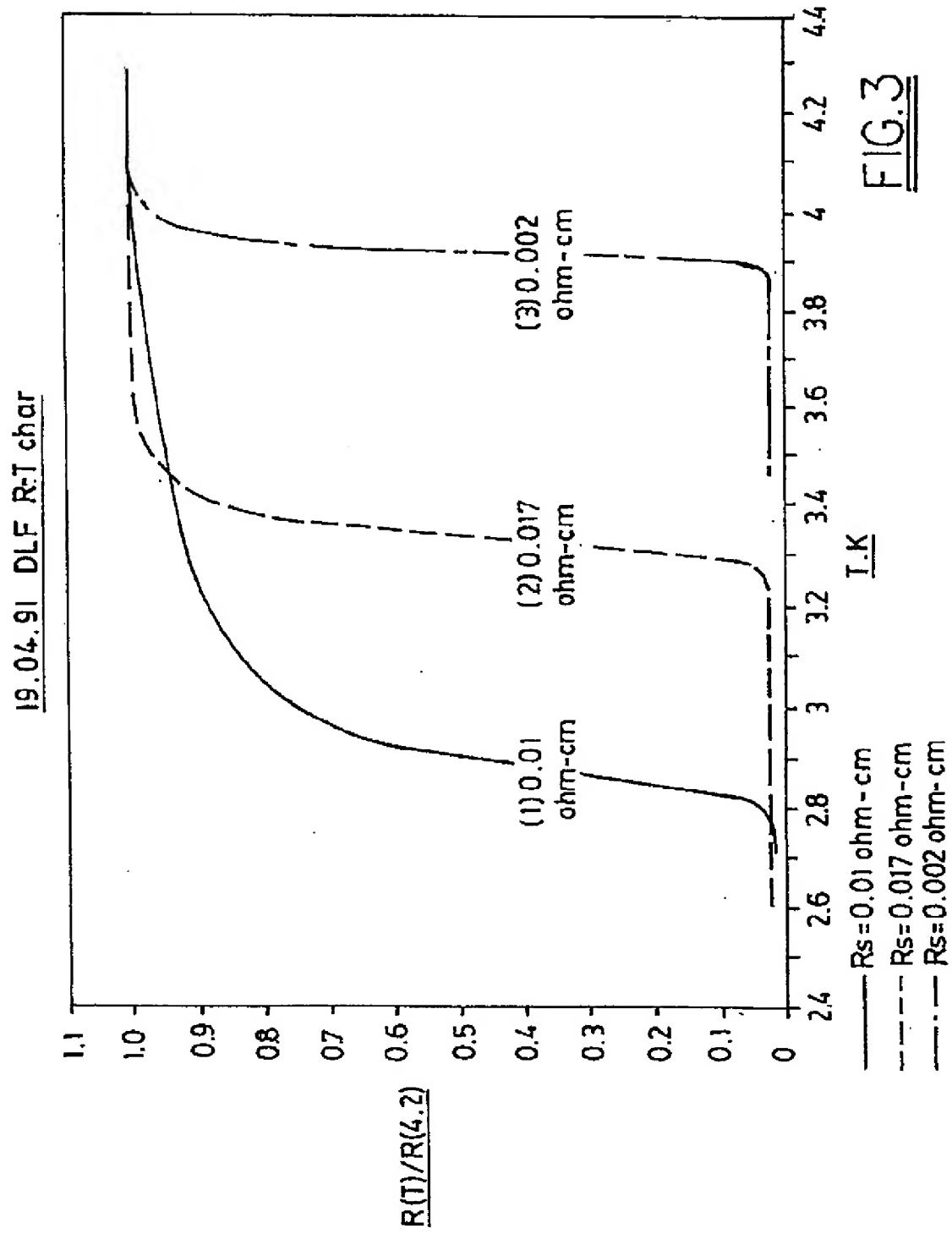
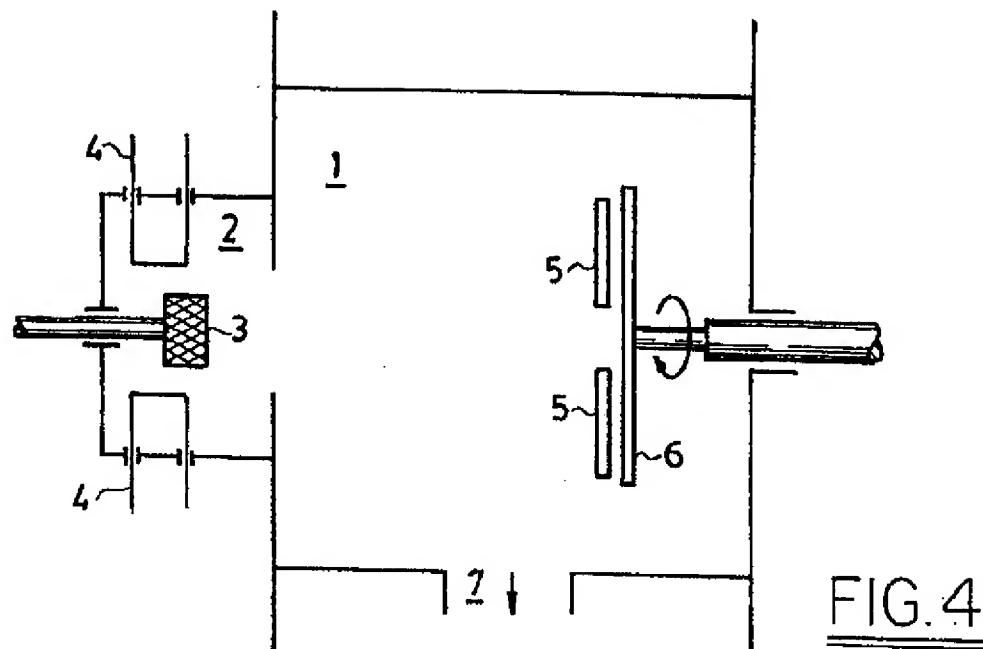


FIG.2

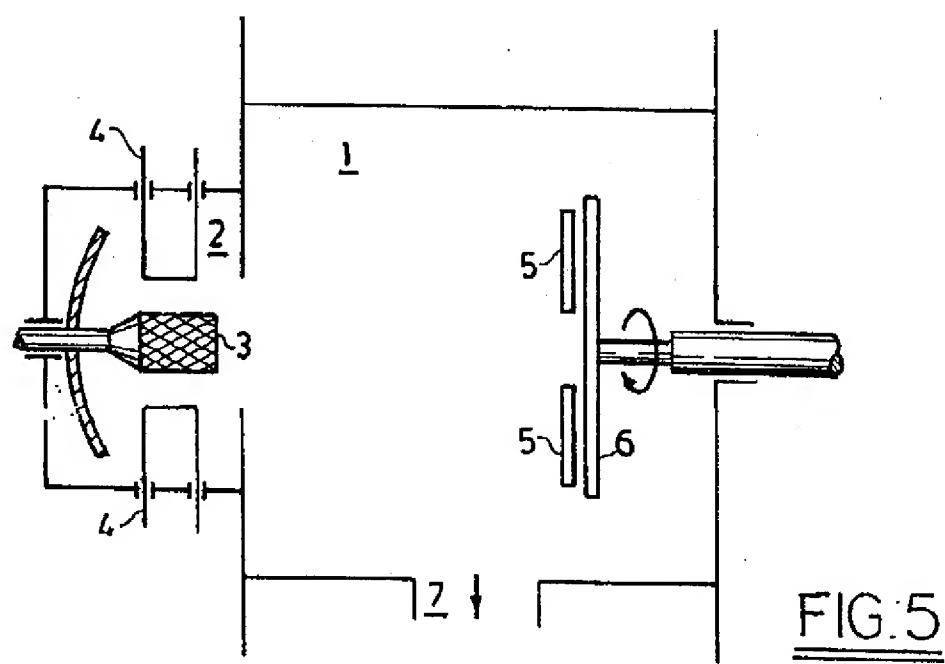
【図3】



【図4】



【図5】



【四六】

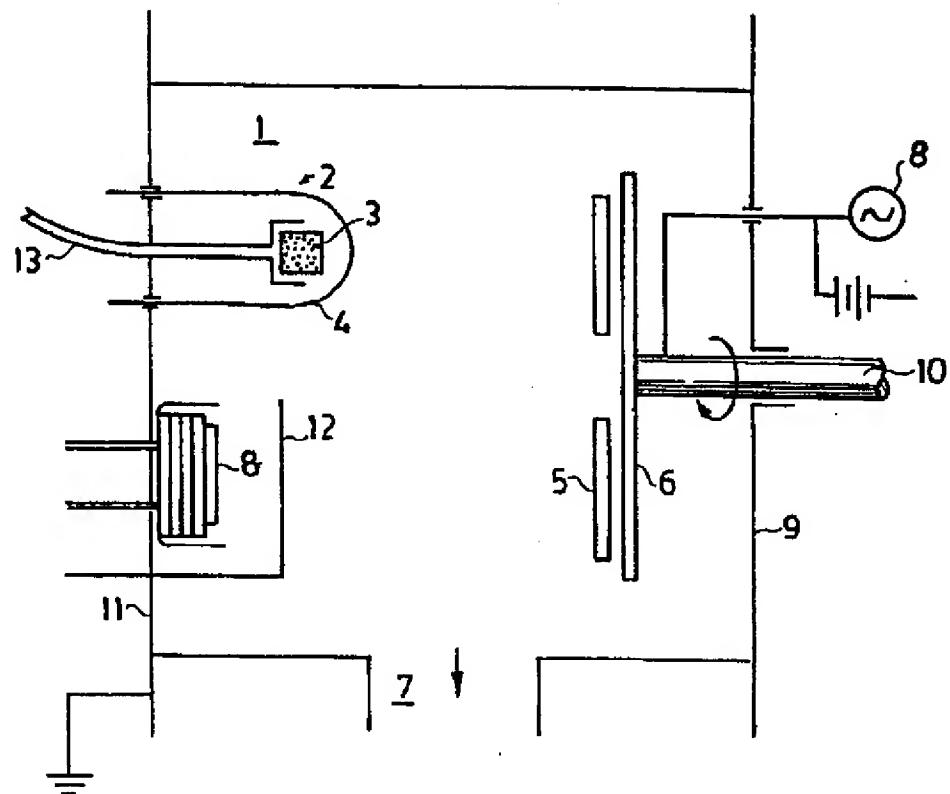


FIG. 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/08820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(6) :Please See Extra Sheet. US CL :Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 427/530, 573, 574, 517, 578, 570, 249, 122, 96, 99; 423/446; 428/408, 688, 598, 699, 702, 210		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,352,493 A (DORFMAN ET AL) 04 October 1994 (04-10-94), see entire document, especially columns 3, 4, 7, and 8; column 6, lines 3-5 and 60-68.	1-27, 29-39, 41-42
Y	US 5,383,089 A (WILLIAMS ET AL) 17 January 1995 (17-1-95), column 1, lines 19-68 and column 2, lines 1-50.	28, 40
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>'E' earlier document published on or after the international filing date</p> <p>'L' document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other event</p> <p>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>'Y' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>'Z' document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
29 JULY 1996	04 SEP 1996	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer PATRICK JEWIK Telephone No. 703-308-4790	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/08820A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
IPC (6):

C23C 14/06; H05H 01/02, 01/20, 01/24; C23C 16/00; B05D 05/12; B01J 03/06; B32B 03/00, 09/00

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

427/530, 573, 574, 577, 578, 570, 249, 122, 96, 99; 423/446; 428/408, 688, 598, 699, 702, 210

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁶	識別記号	FI
C 3 0 B	29/04	C 3 0 B 29/04
// H 0 5 H	1/24	H 0 5 H 1/24
(81) 指定国		
EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF , CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, S Z, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD , RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ , BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, I S, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR , LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, S D, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT , UA, UG, UZ, VN		